

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/523264

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/012861 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/22,
37/04, C07D 305/12, C07F 15/06

Oberelchingen (DE). ALLMENDINGER, Markus
[DE/DE]; Sommerbergstr. 23, 73326 Deggingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008478

(74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2003 (31.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 35 316.6 1. August 2002 (01.08.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUINSTRA, Ger-
rit [NL/DE]; Burgstrasse 6, 68165 Mannheim (DE).
RIEGER, Bernhard [DE/DE]; Buchenweg 19, 89295

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR THE CARBONYLATION OF OXIRANES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR CARBONYLIERUNG VON OXIRANEN

(57) Abstract: The invention relates to the production of lactones by means of the catalytic carbonylation of oxiranes. According to the invention, a catalyst system containing a) at least one carbonylation catalyst A consisting of neutral or anionic transition metal complexes of metals of groups 5 to 11 of the periodic table, and b) at least one chiral Lewis acid B, is used as a catalyst, with the exception of [(salph)Al(THF)₂][Co(CO)₄].

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung von Lactonen erfolgt durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente und b) mindestens einer chiralen Lewissäure B als Katalysator eingesetzt wird, mit Ausnahme von [(salph)Al(THF)₂][Co(CO)₄].



WO 2004/012861 A1

5

Katalysator und Verfahren zur Carbonylierung von Oxiranen

10

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, ein entsprechendes Katalysatorsystem und dessen Verwendung.

15

Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung von enantiomer-angereicherten Vierring-Lactongemischen, ausgehend von racemischen Epoxiden, durch katalytische Carbonylierung. Die Katalyse wird durch ein Katalysatorsystem aus zwei Komponenten erreicht. Das optisch angereicherte Gemisch von R- und S-Lactonen kann zu einem bioabbaubaren Polyester umgesetzt werden.

20

Lactone sind wertvolle Verbindungen zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern, wie es beispielsweise in EP-A 0 688 806 beschrieben ist. Diese Polyester finden vielfältige Anwendung, beispielsweise als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff.

25

Die Eigenschaften derartiger β -Alkylhydroxyalkanoatpolyester hängen stark von Stereoregularität ab. So ist beispielsweise ataktisches Polyhydroxybutyrat (PHB) ein zähflüssiges Öl, und isotaktisches PHB ist ein Feststoff mit Werkstoffcharakter. Isotaktisches PHB kann ausgehend von enantiomerenreinem Butyrolacton erhalten werden. Enantiomerenreines Butyrolacton kann entweder durch eine aufwendige organische Synthese unter Verwendung von Schutzgruppen oder auf biochemischem Wege

30

hergestellt werden. Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen ist jedoch, insbesondere für großtechnische Anwendungen, sehr komplex und kostenintensiv. Zudem ist auch die Aufreinigung mit hohem Aufwand verbunden.

Darüber hinaus ist die Verarbeitung von rein isotaktischem PHB mittels Spritzguß problematisch, da die Zersetzungstemperatur sehr nah am Schmelzpunkt liegt. Außerdem ist rein isotaktisches PHB spröde. Ein besser verarbeitbares und zäheres PHB ist nicht rein isotaktisch, sondern weist auch Anteile ataktischer Strukturelemente auf. Ein derartiges
5 PHB kann aus Gemischen von R- und S-Butyrolactonen durch Polymerisation gewonnen werden. Daher ist es wünschenswert, Lactongemische herzustellen, die einen Überschuß an einem Enantiomer gegenüber dem anderen Enantiomer aufweisen. Die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von einfachen und substituierten Oxiranen ist an sich bekannt. Oft sind die Produkte nicht die erwünschten Lactone, oder die
10 Reaktionsführung oder die Ausgangsstoffe lassen eine effiziente Herstellung oder Isolierung von Lactonen nicht zu. Häufig sind dabei die Verbindungen nur durch aufwendige und kostenintensive Synthesen zugänglich.

In der JP-A-09 169 753 ist die Carbonylierung von Epoxiden zu Lactonen in einem
15 Durchlaufreaktor an Co_2CO_8 als Katalysator beschrieben. Die Umsätze betragen nur 30%. Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer hohen Ausbeute und Reinheit des Lactons eine Trennungs- und Rückführungseinrichtung benötigt wird.

GB-A-1,020,575 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren von β -Lactonen.
20 Kohlenmonoxid und ein 1,2-Epoxid werden zur Bildung eines β -Lactons als Zwischenprodukt umgesetzt. Dabei wird Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator eingesetzt. Zudem kann ein Promotor eingesetzt werden, der ausgewählt ist aus Metallhalogeniden wie Kaliumiodid und quaternären Ammoniumhalogeniden wie Tetraethylammoniumbromid. Die Ausbeuten an Lacton betragen jedoch weniger als 10%,
25 die Hauptfraktionen der Produkte sind Polyhydroxypropionester. Zudem wird die Reaktion in einer komplizierten Weise mit mehreren Druckstufen gefahren.

EP-B-0 577 206 betrifft die Carbonylierung von Epoxiden an einem Katalysatorsystem aus einer Cobaltquelle und einer Hydroxy-substituierten Pyridinverbindung, insbesondere 3-
30 Hydroxypyridin oder 4-Hydroxypyridin. Die Carbonylierung wird vorzugsweise in Gegenwart einer Hydroxyverbindung wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt. Die Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren sind relativ niedrig, und eine Isolierung der Lactone wird nicht beschrieben. Es wurde ferner beobachtet, daß nach Beenden der Carbonylierung eine Veränderung im Reaktionsgemisch eintritt. Innerhalb von 24 Stunden
35 findet eine Polymerisation des Lactons statt. Hieraus ergibt sich, daß das Lacton in dem Reaktionsgemisch nicht unreaktiv ist. Es ist auch bekannt, daß Lactone unter dem Einfluß von Pyridinen polymerisiert werden können.

Chemistry Letters 1980, Seiten 1549 bis 1552 betrifft die Umsetzung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid an einem Rhodiumkomplex als Katalysator. Die Ausbeuten betragen maximal 70%.

5

In J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424 bis 5426 ist die Synthese von β -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden an Cobalt und Lewissäure-Katalysatoren beschrieben. Als Katalysator wird ein System aus $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eingesetzt. Die Ausbeuten liegen zwischen 7 und 86%. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch 7 bis 24 Stunden, und der

10

Einsatz von großen Katalysatormengen ist notwendig.

In J. Am. Chem. Soc. 124, No. 7, 2002, Seiten 1174 bis 1175 ist die Herstellung von β -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden beschrieben. Als Katalysator wird ein Gemisch aus Aluminiumsalzen und einem Tetracarbonylcobaltat eingesetzt. Ein Gemisch

15

von Lactonen mit einem Überschuß eines Enantiomers wurde nicht erhalten.

In J. Org. Chem. 1999, 64, seiten 2164 bis 2165 ist die Herstellung von chiralen Epoxiden und Hydroxyalkoholen ausgehend von racemischen Epoxiden mit einem chiralen $\text{Co}(\text{salen})(\text{N,N-bis-[3,5-di-}t\text{-Butylsalicylyden]-1,2-diaminocyclohexan})$ beschrieben. In

20

einem anschließenden Schritt werden die Epoxide mittels Dicobaltoctacarbonyl mit einem Gemisch aus CO/H_2 und Propanolen zu chiralen Acetalen umgesetzt. Für die Herstellung von carbonylierten Verbindungen auf der Basis von Epoxiden sind somit zwei Schritte notwendig. Dies ist aufwendig, liefert kein Lacton, und zudem geht die Hälfte des racemischen Oxirans verloren.

25

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines unaufwendigen und effizienten Verfahrens zur Herstellung und Isolierung von optisch angereicherten β -Lactonen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus

30

a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente und

35

b) mindestens einer chiralen Lewissäure B

als Katalysator eingesetzt wird, mit Ausnahme von $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß ein Katalysatorsystem aus zwei Komponenten,
5 einem Carbonylierungskatalysator A und einer chiralen Lewissäure B, bei der Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen mit einer optischen Anreicherung führt.

Es wurde zudem gefunden, daß die Kombination der Carbonylierungskatalysatoren A mit
den chiralen Lewissäuren B eine schonende Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen bei
10 effizienter Katalyse erlaubt.

Die erhaltenen Lactone können vorteilhaft zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern
eingesetzt werden, wobei die Polyester als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als
Werkstoff verwendet werden können.

15 Im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystem liegen vorzugsweise 0,1 bis 1000 mol, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol der Komponente B pro mol der Komponente A vor.

Grundsätzlich kommen als Carbonylierungskatalysator/Übergangsmetallkomplexe A alle
20 neutralen Komplexverbindungen auf der Basis der Metalle der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente in Frage, in denen das Zentralmetall die Formalladung 0 trägt. Geeignete Metalle sind zum Beispiel Vanadium, Ruthenium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Osmium, Cobalt, Iridium, Rhodium und Nickel. Solche Komplexe könnten auch in situ generiert werden, siehe EP-A 0 577 206. Besonders
25 bevorzugt sind Re, Co, Ru, Rh, Fe, Ni, Mn, Mo, W oder Gemische davon, insbesondere Co.

Im neutralen Übergangsmetallkomplex (A) liegen die Liganden in der Regel als
Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet
30 sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer
35 Übergangsmetallverbindung (A) auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, wie in $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$. Bevorzugt kommen als Übergangsmetallkomplexe (A) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$,

Mn₂(CO)₁₀, Mo(CO)₆ und W(CO)₆ oder deren Mischungen in Frage. Besonders bevorzugt sind Ru₃(CO)₁₂, Co₄(CO)₁₂, Co(CO)₃(NO), Ni(CO)₄ und Mn₂(CO)₁₀, insbesondere Co₂(CO)₈.

5 Es können auch Mischungen unterschiedlicher Neutralkomplexe verwendet werden.

Die Herstellung der neutralen Übergangsmetallkomplexe A ist dem Fachmann im allgemeinen bekannt und findet sich zum Beispiel bei F.G. Stone, E.W. Abel und G.Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The Synthesis, Reactions and
10 Structures of Organometallic Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1982, zum Beispiel in Vol. 5, beschrieben. Im übrigen sind solche Komplexe auch kommerziell erhältlich.

Unter Übergangsmetallkomplexverbindungen (A) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Verbindungen zu verstehen, in denen mindestens ein Zentralmetall oder
15 eine Ligandeneinheit über eine negative Formalladung verfügt. Geeignete anionische Übergangsmetallverbindungen (A) verfügen über ein Zentralmetall aus den Gruppen 5 bis 11, bevorzugt aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente. Als Metalle kommen beispielsweise Cobalt, Eisen, Rhodium und Ruthenium in Frage. Besonders bevorzugt kommen Übergangsmetalle (A) auf der Basis der Metalle Cobalt, Ruthenium
20 und Rhodium zum Einsatz. Es können ein- oder mehrkernige Komplexe A verwendet werden.

Im anionischen Übergangsmetallkomplex A liegen die Liganden üblicherweise auch als Neutralliganden vor. Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab und richtet
25 sich nach der koordinativen Absättigung des Übergangsmetalls im Grundzustand. Geeignete Neutralliganden sind zum Beispiel der Kohlenmonoxid-, Nitro-, Nitroso-, Carbonat-, Ether-, Sulfoxid-, Amid-, Nitril- oder Phosphinligand. Diese Liganden sind im allgemeinen über ein freies Elektronenpaar koordinativ an das Übergangsmetall gebunden. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Es können in einer anionischen
30 Übergangsmetallverbindung A auch unterschiedliche Liganden nebeneinander vorliegen, zum Beispiel wie bei [P(Ph)₃]Co(-1)(CO)₃, [P(Me₂Ph)]Co(-1)(CO)₃, Co(-1)(CO)₃(CNPh). Auch diese Verbindungen lassen sich in situ generieren.

Geeignete anionische Übergangsmetallkomplexverbindungen A fallen beispielsweise unter
35 die folgende Formel (I):



in der die Variablen und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 5 M_β Übergangsmetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Cobalt und Rhodium, mit der Formalladung -1,
- L PR_3 , $P(OR)_3$, NR_3 , SR_2 , OR_2 , CO , $R-CN$, $R-NO_2$, $(RO)(R'O)C=O$, $(R)(R')C=O$, $(R)C=O(OR')$, insbesondere CO ,
- 10 M_α Metall der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems der Elemente, Zn oder Hg, insbesondere Na, K, Cs, Mg, Ca, Zn und Hg, Bis(triarylphosphin)iminium, Trityl oder $T(R)_4$ mit
- T N, P oder As, insbesondere N,
- 15 R, R' unabhängig H, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl,
- n, m 1 oder 2 und
- 20 l $n \times m$.

Als Reste R, R' kommen zum Beispiel Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl oder n- oder i-Pentyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil wie Benzyl in Frage. Geeignete aromatische Reste umfassen auch Heterocyclen und stellen zum Beispiel fünf- oder sechsgliedrige Monocyclen wie Pyridyl und Phenyl, sowie annellierte Systeme wie Anthracen dar.

25

Unter den nichtmetallischen Kationen M sind Tetraphenyl-, Tetramethyl-, Tetraethyl- und Tetra-n-butylammonium, -phosphonium und -arsenium sowie Bis(triarylphosphin)iminium bevorzugt. Besonders geeignete Arylreste im Bis(triarylphosphin)iminium-Kation sind Phenyl und Naphthyl, wobei Bis(triphenylphosphin)iminium bevorzugt ist.

30

Als metallische Kationen M_α kommen u.a. Alkali- und Erdalkalikationen in Betracht. Bevorzugt wird auf Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium zurückgegriffen.

35

Vorteilhafterweise greift man auf anionische Übergangsmetallkomplexe A, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{N})[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{P})[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{As})[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $(\text{PPN})[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Li}[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $\text{K}[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{P})[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{As})[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $(\text{PPN})[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $\text{Li}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $\text{K}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $\text{Cs}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{P})[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{As})[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $(\text{PPN})[\text{Ir}(\text{CO})_4]$, $\text{Li}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{P})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $(\text{R}_4\text{As})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $(\text{PPN})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $(\text{PPN})[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ und $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ mit R in der Bedeutung von Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Phenyl oder Benzyl, zurück.

Unter den anionischen Komplexen A mit Cobalt in der Oxidationsstufe -1 sind Tetraphenylphosphonium-, Tetraphenylarsenium-, Tetraphenylammonium-, Tetraethylphosphonium-, Tetraethylarsenium- und Tetraethylammoniumtetracarbonylcobaltat sowie Natriumtetracarbonylcobaltat besonders bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen an anionischen und/oder neutralen Übergangsmetallkomplexen A eingesetzt werden.

Die Herstellung anionischer Übergangsmetallkomplexverbindungen ist dem Fachmann im allgemeinen bekannt. Geeignete Herstellverfahren finden sich zum Beispiel bei F.G. Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry - The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds", Pergamon, Oxford, 1982 und F.G. Stone, E.W. Abel und G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry II - A Review of the Literature 1982 - 1994", Pergamon Press, Oxford, zum Beispiel in Vol. 8, beschrieben. Im übrigen sind solche Komplexe auch kommerziell erhältlich.

Das molare Verhältnis von anionischem Komplex oder Neutralkomplex (A) im Reaktionsgemisch liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 100, bevorzugt von 0,1 bis 50, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Oxiranmenge.

Als chirale Lewissäuren B wird im allgemeinen auf eine oder mehrere Verbindung(en) der Gruppe 2 bis 13 zurückgegriffen. Diese Verbindungen haben eine koordinative Untersättigung oder können unter den reaktionsbedingungen für die Carbonylierung einen Ligand (reversibel) abspalten, so daß eine Untersättigung entstehen kann. Lewissäuren B binden bevorzugt Liganden, die nicht an der Reaktion teilnehmen, aber eine steuernde Wirkung auf der Carbonylierung ausüben. Die Ligandmetalleinheiten sind chiral und

bevorzugt nicht als racemische Mischung, sondern enantiomerenrein und mit Enantiomerenüberschuß im Reaktionsgemisch vorhanden.

Als Verbindung B sind zum Beispiel Verbindungen L_nMX_m zu verstehen, mit

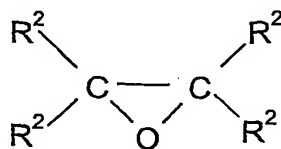
M = Mg, Ca, Sc, Y, Seltenerde-Element, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb. Bevorzugte M sind Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Cd, Al, Mg, Zn, Fe. Besonders bevorzugte M sind Cr, Co, Ti, Fe, Ni, Pd.

X = Anion, zum Beispiel Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Nitrit, Carboxylat, Sulfid, Phosphat, Sulfonat, Borat. Bevorzugt X = Cl, Sulfonat oder Carboxylat.

L(n) = Phosphan, Cyclopentadienyl oder ansa-Liganden, Salen, Imine, Oxazolin, Alkoxid, Phenoxid, Carboxylat, wobei auch verschiedene L miteinander verbunden sein können, und L chiral ist. Bevorzugte Liganden sind Salen (1,2-cyclohexandiamino-N,N-bis-3,5-di-t-butylsalicyliden), Diphosphane - (wie zum Beispiel (2S,4S)-(-)-(Diphenylphosphino)-2-(Diphenylphosphinomethyl)pyrrolidine, (R)-(+)-2,2'-bis(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl(Binap), R-(+)-1,2-Bis(diphenylphosphino)propane, (4R,5R)-(-)-o-Isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane (Diop), (1S,2S)-(+)-1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)cyclohexane, (-)-(R)-N,N-Dimethyl-1-[(S)-1',2-Bis(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamine, (2R,3R)-(+)-Bis(diphenylphosphino)butane, (+)-1,2-Bis[(2S,5S)-2,5-Dimethylphospholano]benzol, (S)-1((R)-1',2-Bis(diphenylphosphino)ferrocenyl)ethanol, (R)-(-)-1-[(S)-2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]ethyldicyclohexylphosphine, (1S,2S)-(+)-1,2-Bis[(n-diphenylphosphino)amino]cyclohexan), oxazoline (wie zum Beispiel 1,2-Bis(2,4-dimethyl-2-oxazolin-2-yl)ethane, (S,S)-2,2'-Bis(4-benzyl-2-oxazoline), (S,S)-2,2'-(2,6-Pyridinediyl)bis(4-isopropyl-2-oxazoline), (S,S)-(-)-2,2'-(Dimethylmethylene)bis(4-tert-butyl-2-oxazoline), (4R,5S,4'R,5'S)-2,2'-Methylenebis(4,5-diphenyl-2-oxazoline), Ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl), Binaphthol, Aminosäuren. Mögliche weitere Liganden sind dem Fachmann bekannt aus der asymmetrischen Katalyse mit homogenen metallorganischen Verbindungen.

Bevorzugte Verbindung B ist Cr(1,2-Cyclohexandiamino-N,N-bis-3,5-di-t-butylsalicyliden)chlorid oder -acetat.

Als Oxiranverbindungen sind Ethylenoxid sowie substituierte Epoxide geeignet. Hierbei handelt es sich üblicherweise um solche Verbindungen, die unter die folgende allgemeine Formel (II) fallen:



(II)

Darin bedeuten die Reste R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe -NO₂, Cyanogruppe -CN, Estergruppe -COOR³ oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, die substituiert sein kann. In einer Verbindung (II) können die Reste R² vollständig oder teilweise übereinstimmen oder auch vier unterschiedliche Reste darstellen. R³ kann C₁₋₁₂-Alkyl, Aryl sein.

Bevorzugt wird auf geminal substituierte Epoxide, besonders bevorzugt auf ausschließlich in 1-Position substituierte Epoxide zurückgegriffen.

Geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise C₁₋₃₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, C₂₋₂₀-Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl, C₃₋₂₀-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C₆₋₁₈-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und C₇₋₂₀-Arylalkyl, z.B. Benzyl. Dabei können zwei Reste R², falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe befinden, miteinander verbrückt sein und so eine C₃₋₂₀-Cycloalkylengruppe bilden.

Als Substituenten, mit denen die C₁₋₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe wie auch vorstehend R substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carbonyldioxyalkyl, Carbonyldioxyaryl, Carbonyldioxyarylalkyl, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

Bevorzugt verwendet man als Oxiranverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid, BuO), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid (CHO), Cycloheptenoxid, 2, 3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid (IBO), Styroloxid

oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid oder i-Butenoxid, ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen.

- 5 In der Regel ist auch ein Lösungsmittel, zumeist in geringen Mengen, zugegen, das in der Hauptsache den Zweck hat, die Katalysatorverbindungen in das Polymerisationsgefäß einzuführen oder das Oxiran bzw. das Lacton in Lösung zu halten.

- 10 Indem man die Katalysatorkomponenten (A) und (B) auf ein partikuläres Trägermaterial, zum Beispiel Silica oder Aluminiumoxid aufbringt, ist auch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung im Sinne einer Gasphasenpolymerisation möglich.

- Geeignete Lösungsmittel umfassen insbesondere polare Lösungsmittel wie Etherverbindungen, zum Beispiel Tetrahydrofuran, Diethylether, Dioxan, 2,5,8-Trioxanon, 15 Anisol, Dimethoxyethan (DME) und Diethylenglykoldimethylether (Diglyme), Tetraglyme sowie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.

- Üblicherweise führt man die Carbonylierung unter erhöhtem Kohlenmonoxiddruck durch. Bevorzugt wird der Kohlenmonoxiddruck in einem Bereich von 2 bis 250 bar, 20 insbesondere in einem Bereich von 10 bis 80 bar durchgeführt.

- Geeignete Reaktionstemperaturen bewegen sich im Bereich von Raumtemperatur, d.h. etwa 25°C bis 150°C und werden bevorzugt auf Werte im Bereich von 35 bis 90°C 25 eingestellt.

Die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

- Im allgemeinen geht man bei der Reaktionsführung so vor, daß zunächst die 30 Übergangsmetallkomplexe (A) und die Lewissäure (B) einzeln, gleichzeitig oder vorgemischt, gegebenenfalls unter Kühlung, in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Auch die Oxiranverbindung kann gegebenenfalls bereits der Lösung/Suspension der Katalysatorkomponenten beigemischt werden, bevor diese in das Reaktionsgefäß überführt wird. Des weiteren kann die Oxiranverbindung auch direkt in das Reaktionsgefäß 35 eingebracht werden. Die Reihenfolge der Zugabe ist im allgemeinen nicht kritisch für das Verfahren. Bevorzugt wird die Carbonylierung unter inerten Bedingungen, d.h. in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt.

Abbruch der Carbonylierung, Trennung und Aufreinigung der Lactone können nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Beispielsweise läßt sich das Lacton durch Destillation oder Kristallisation auf einfache Weise isolieren.

5

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich, ausgehend von Oxiranverbindungen, entsprechende 3-Hydroxypropionsäurelactone erhalten. In Abhängigkeit der Lewissäure gelangt man zu Lactonen, wobei der Grad an optischer Reinheit unmittelbar mit dem Wirkungsgrad der Lewissäure und dem prozentualen Umsatz des Oxiranes korrespondiert. Ausgehend von so hergestellten Lactonen läßt sich das thermoplastische Eigenschaftsprofil der biologisch abbaubaren Polymerklasse steuern, dessen Eigenschaften sehr einfach und gezielt für gewünschte Anwendungen eingestellt werden können.

10

Vorzugsweise sind die Lactone ein Gemisch aus S- und R-Lactonen mit einem Überschuß eines Enantiomeren. Bevorzugt ist ein Enantiomerenüberschuß, insbesondere des R-Enantiomers wie R-Butyrolactan, von 8 bis 98%, besonders bevorzugt von 15 bis 80%.

15

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Katalysators durch Vermischen der Komponenten A und B. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysators in Carbonylierungsreaktionen.

20

Die Erfindung eröffnet die Möglichkeit, auf der Basis von großtechnisch zur Verfügung stehenden Chemikalien, bioabbaubare Werkstoffe in Form von Polyhydroxyalkanoaten über Lactone als Zwischenstufe herzustellen. Derartige Polymere haben dann einen Werkstoffcharakter, wenn eine sichere Stereoregularität vorherrscht. Dies kann mit dem Katalysatorsystem über die optische Reinheit der Enantiomeren(gemische) erreicht werden. Diese sind zum Beispiel in biologisch hergestelltem Material vorhanden.

25

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

30

Beispiele

Chemikalien

35

Die verwendeten Chemikalien stammen von Fluka, Aldrich bzw. Merck und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösemittel wurden getrocknet erhalten und vor Verwendung jeweils entgast und mit N₂ gesättigt. Cr-salen Komplex(1): (1R,2R)-(-)-[1,2-

Cyclohexandiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicyliden)]chromium (III) chlorid wurde erhalten von Strem Chemicals. Bei racemischem Propylenoxid (PO) und Dicobaltoctacarbonyl handelt es sich um kommerzielle Produkte von Fluka, die ohne weitere Aufreinigung bei der Carbonylierung eingesetzt wurden. Die verwendeten
5 Co(CO)₄-Salze wurden ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl in einer "Ein-Topf-Synthese" hergestellt.

Cr-salen Komplex (2): 1,2-Benzoldiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butylsalicylidene)]chromium (III) chloride wurde synthetisiert entsprechend Literatur [Paddock, R.L.; Nguyen, S.T. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11498-11499].
10

Die Carbonylierungsreaktionen wurden in einem 100 mL Parr Stahlautoklaven oder in einem 250 mL Büchi-Autoklaven durchgeführt, der mit einem ReactIRTM SiCompTM Dippersystem von Mettler Toledo ausgestattet ist. Dieses ermöglicht die Online-Analyse
15 des Reaktionsgemisches.

Analytik

NMR-Spektren wurden mit einem Gerät von Brucker (AMX 400) aufgenommen. NMR-
20 Shift Reagenz (2): (S)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol.

Carbonylierung 1

Zu Na(CoCO₄) (0,39 mmol) in rac-Propylenoxid (8 mL, 320 äq.) gab man unter Eiskühlung und einer Argonatmosphäre den Cr-salen-Komplex 1 242 mg (0,39 mmol). Zur
25 Befüllung des Stahlautoklaven (100 mL) wurde zunächst evakuiert, die Beschickung erfolgte unter Argon-Gegenstrom. Nach Überführung der Lösung wurde ein Kohlenmonoxiddruck von 60-65 bar eingestellt, und die Carbonylierung wurde über einen Zeitraum von ½ Stunde bei 25°C durchgeführt (zunächst erwärmt sich das Reaktionsgemisch deutlich). Die Reaktion wurde durch Eiskühlung und
30 Druckverminderung auf Umgebungsdruck abgebrochen, die erhaltene Reaktionslösung wurde analysiert. Ein NMR der Reaktionslösung ergab einen Umsatz von ca. 25% des Epoxids zum β-Butyrolacton. Nach Abziehen des überschüssigen Propylenoxides wurde das verbleibende Butyrolacton mit einem NMR Shift Reagens (3) versetzt und gelöst in einem Gemisch von CCl₄/Benzol (9:1) vermessen. Es ergibt sich eine Anreicherung des S-
35 β-Butyrolactons mit einem ee von ca. 8%.

Carbonylierung 2

Na(CoCO₄) (0,51 mmol) wird in rac-Propylenoxid (65 mL, 1800 äq.) in einem
Stahlautoklaven (250 mL) vorgelegt und mit einem Kryostat wird auf 10°C temperiert.
5 Nach Zugabe des Cr-salen-Komplex **1** 322 mg (0,51 mmol) unter Argongegenstrom wird
ein Kohlenmonoxidruck von 60-65 bar eingestellt. Zunächst wird für 10 min. bei 10°C
gerührt, woraufhin die Carbonylierung über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 50°C
durchgeführt wird. Die Reaktion wurde durch Kühlung auf 0°C und Druckverminderung
auf Umgebungsdruck abgebrochen, die erhaltene Reaktionslösung wurde analysiert. Ein
10 NMR der Reaktionslösung ergab einen Umsatz von ca. 7% des Epoxids zum β-
Butyrolacton. Nach Abziehen des überschüssigen Propylenoxides wurde das verbleibende
Butyrolacton mit einem NMR Shift Reagens (**3**) versetzt und gelöst in einem Gemisch von
CCl₄/Benzol (9:1) vermessen. Es ergibt sich eine Anreicherung des S-β-Butyrolactons mit
einem ee von ca. 14%.

Vergleichsbeispiel mit einem Salen-Aluminiumkomplex ohne chirale Induktion.

Al-salen Komplex (**4**): (1R, 2R)-(-)-[1,2-Cyclohexanediamino-N,N'-bis(3,5-di-
t-butylsalicyliden)]aluminum (III) chlorid wurde aus dem entsprechenden Salen-Liganden
und (Et)₂AlCl entsprechend der literaturbekannten Synthese ähnlicher Verbindungen
20 hergestellt [Atwood, D. A.; Jeiger, J.A.; Rutherford, D. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 63-70].

Carbonylierung 3

Zu Na(CoCO₄) (0,39 mmol) in rac-Propylenoxid (16 mL, 640 äq.) gab man unter
Eiskühlung und einer Argonatmosphäre den Al-salen-Komplex **4** 234 mg (0,39 mmol). Zur
25 Befüllung des Stahlautoklaven (100 ml) wurde zunächst evakuiert, die Beschickung
erfolgte unter Argon-Gegenstrom. Nach Überführung der Lösung wurde ein
Kohlenmonoxidruck von 60-65 bar eingestellt und die Carbonylierung über einen
Zeitraum von 3 Stunden bei 50°C durchgeführt. Die Reaktion wurde durch Eiskühlung und
Druckverminderung auf Umgebungsdruck abgebrochen, die erhaltene Reaktionslösung
30 wurde analysiert. Ein NMR der Reaktionslösung ergab einen Umsatz von ca. 11% des
Epoxids zum β-Butyrolacton. Nach Abziehen des überschüssigen Propylenoxides wurde
das verbleibende Butyrolacton mit einem NMR Shift Reagenz (**3**) versetzt und gelöst in
einem Gemisch von CCl₄/Benzol (9:1) vermessen. Es ergibt sich keine Anreicherung eines
Enantiomeren des β-Butyrolactons.

Isolierung von BL.

Das Reaktionsgemisch von Carbonylierung 2 wird in ein Destillationsgerät eingebracht. PO wird bei atmosphärischen Druck abdestilliert. Der flüchtige Teil der Rückstände wurde
5 zunächst in einem Hochvakuum (10^{-3} - 10^{-4} Torr) umkondensiert. Das Umkondensierte wurde anschließend in einem Vakuum von 15 mmHg bei 60-63°C feindestilliert: Ausbeute Butyrolacton 2,4 g. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 1,53 (d, 3H), 3,08 und 3,57 (dd, 1H), 4,7 (m, 1H).

Dieses Beispiel zeigt, dass das Butyrolacton aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden
10 kann. Die Methode ist auf keinerlei Weise eingeschränkt und lässt sich selbstverständlich auf übliche Weise variieren.

Polymerisation von BL.

Butyrolacton (2,0 g) und Tetrahexylammoniumacetat (10,4 mg) wurden eine Woche bei
15 Raumtemperatur gehalten, während dieser Zeit entstand eine klebrige Substanz. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegeben wobei sich eine klebrige Phase abtrennte. Diese wurde isoliert und getrocknet: Ausbeute 369 mg Polyhydroxybutyrat (NMR).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysatorsystem aus
 - a) mindestens einem Carbonylierungskatalysator A aus neutralen oder anionischen Übergangsmetallkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente und
 - b) mindestens einer chiralen Lewissäure B
 als Katalysator eingesetzt wird, mit Ausnahme von $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lactone ein Gemisch aus S- und R-Lactonen mit einem Überschuß eines Enantiomeren sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Carbonylierungskatalysator A die Liganden als Neutralliganden vorliegen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonylierungskatalysator A Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

M_β Übergangsmetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente mit der Formalladung -1,

L PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, NR_3 , SR_2 , OR_2 , CO , R-CN , R-NO_2 , $(\text{RO})(\text{R}'\text{O})\text{C}=\text{O}$, $(\text{R})(\text{R}')\text{C}=\text{O}$, $(\text{R})\text{C}=\text{O}(\text{OR}')$,

M_α Metall der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems der Elemente, Zn oder Hg, Bis(triarylphosphin)iminium, Trityl oder $\text{T}(\text{R})_4$ mit

T N, P oder As,

R, R' unabhängig Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl,

n, m 1 oder 2,

l n x m

eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Carbonylierungskatalysator A als Übergangsmetalle Re, Co, Ru, Rh, Fe, Ni, Mn, Mo, W oder Gemische davon vorliegen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Carbonylierungskatalysator A als Übergangsmetall Co vorliegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als chirale Lewissäure B Verbindungen von Metallen der Gruppen 2 bis 13 des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden, die bei den Umsetzungsbedingungen koordinativ untersättigt vorliegen.

8. Katalysator, wie er in einem der Ansprüche 1 und 3 bis 7 definiert ist, mit Ausnahme von $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$.

9. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 8 durch Vermischen der Komponenten A und B.

10. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 8 in Carbonylierungsreaktionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/22 B01J37/04 C07D305/12 C07F15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07D C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GETZLER YUTAN D Y L ET AL: "Synthesis of beta-lactones: A highly active and selective catalyst for epoxide carbonylation" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 124, no. 7, 20 February 2002 (2002-02-20), pages 1174-1175, XP002264822 ISSN: 0002-7863 the whole document	1-10
Y	WO 00 09463 A (TOKUNAGA MAKOTO ;HARVARD COLLEGE (US); JACOBSEN ERIC N (US); LARRO) 24 February 2000 (2000-02-24) claim 1; examples	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2003

Date of mailing of the international search report

30/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat application No

P/EP 03/08478

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JACOBSEN E N: "Asymmetric catalysis of epoxide ring-opening reactions." ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH. UNITED STATES JUN 2000, vol. 33, no. 6, June 2000 (2000-06), pages 421-431, XP002264823 ISSN: 0001-4842 page 428 -page 429 ----	1-10
X	OHBA, MASAOKI ET AL: "Oxalate-bridged dinuclear chromium(III)-M(II) (M = copper, nickel, cobalt, iron, manganese) complexes: synthesis, structure, and magnetism" INORGANIC CHEMISTRY (1993), 32(23), 5385-90 , XP002264824 chart I ----	8,9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 26, 28 December 1992 (1992-12-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 263541, BREWER, CYNTHIA T. ET AL: "Magnetic interactions in dinuclear complexes of chromium N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato) complex Cr(salen)+" XP002264825 abstract & INORGANICA CHIMICA ACTA (1992), 196(1), 1-5 , ----	8,9
P,X	WO 03 050154 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 19 June 2003 (2003-06-19) page 18 -page 19; claims -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No

PCT/EP 03/08478

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0009463	A	24-02-2000	US 6262278 B1	17-07-2001
			AU 5673299 A	06-03-2000
			CA 2339618 A1	24-02-2000
			EP 1104395 A1	06-06-2001
			JP 2002522515 T	23-07-2002
			WO 0009463 A1	24-02-2000
			US 2003139614 A1	24-07-2003
			US 2002032338 A1	14-03-2002
WO 03050154	A	19-06-2003	WO 03050154 A2	19-06-2003
			US 2003162961 A1	28-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

P. EP 03/08478

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J31/22 B01J37/04 C07D305/12 C07F15/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07D C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GETZLER YUTAN D Y L ET AL: "Synthesis of beta-lactones: A highly active and selective catalyst for epoxide carbonylation" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 124, Nr. 7, 20. Februar 2002 (2002-02-20), Seiten 1174-1175, XP002264822 ISSN: 0002-7863 das ganze Dokument	1-10
Y	WO 00 09463 A (TOKUNAGA MAKOTO ; HARVARD COLLEGE (US); JACOBSEN ERIC N (US); LARRO) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Anspruch 1; Beispiele	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati

Aktenzelchen

PCT/JP 03/08478

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JACOBSEN E N: "Asymmetric catalysis of epoxide ring-opening reactions." ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH. UNITED STATES JUN 2000, Bd. 33, Nr. 6, Juni 2000 (2000-06), Seiten 421-431, XP002264823 ISSN: 0001-4842 Seite 428 -Seite 429	1-10
X	OHBA, MASAOKI ET AL: "Oxalate-bridged dinuclear chromium(III)-M(II) (M = copper, nickel, cobalt, iron, manganese) complexes: synthesis, structure, and magnetism" INORGANIC CHEMISTRY (1993), 32(23), 5385-90 , XP002264824 chart I	8,9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 26, 28. Dezember 1992 (1992-12-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 263541, BREWER, CYNTHIA T. ET AL: "Magnetic interactions in dinuclear complexes of chromium N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato) complex Cr(salen)+" XP002264825 Zusammenfassung & INORGANICA CHIMICA ACTA (1992), 196(1), 1-5 ,	8,9
P,X	WO 03 050154 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 19. Juni 2003 (2003-06-19) Seite 18 -Seite 19; Ansprüche	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Identifizierung
PCT/EP 03/08478

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0009463	A	24-02-2000	US	6262278 B1	17-07-2001
			AU	5673299 A	06-03-2000
			CA	2339618 A1	24-02-2000
			EP	1104395 A1	06-06-2001
			JP	2002522515 T	23-07-2002
			WO	0009463 A1	24-02-2000
			US	2003139614 A1	24-07-2003
			US	2002032338 A1	14-03-2002
WO 03050154	A	19-06-2003	WO	03050154 A2	19-06-2003
			US	2003162961 A1	28-08-2003